

BC

??

D7



(2000円)

特 許 願 (A)

(特許法第17条ただし書の規定による特許出願)

昭和47年3月6日

特 許 庁 長 官 殿

1. 発明の名称

新規な界面活性剤

2. 特許請求の範囲に記載された発明の要旨

3. 発明者

住 所 神奈川県横浜市西区南幸4丁目177-5

氏 名 菅 本 眞 夫 (ほか1名)

4. 特許出願人

郵便番号 100

住 所 東京都千代田区大学町一丁目4番1号

名 称 (103) 協和薬工株式会社



47-022328

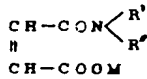
明 細 書

1. 発明の名称

新規な界面活性剤

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式



〔式中R¹は水素または炭素数1～20のアルキル基、アルケニル基を示し、R²は炭素数8～20のアルキル基、アルケニル基を示す。Mは水素(イオン)、アルカリ金属(イオン)、アルカリ土類金属(イオン)、アンモニウム(イオン)、脂肪酸または脂肪酸有機アミン(第4級有機アンモニウムイオンを含む)を示す。〕で表わされるN-置換マレアミン酸誘導体からなる界面活性剤。

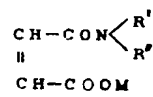
(2) 上記(1)の一般式で表わされるN-置換マレアミン酸誘導体を含む洗剤組成物、殺菌洗淨剤組成物、化粧品用組成物、練乳腐

用組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明はN-置換マレアミン酸を有効成分として配合することを特徴とする組成物に関するものである。

更に詳しくは、無水マレイン酸と一般式 $\begin{array}{c} \text{R}^1 \\ \text{R}^2 \end{array} \text{NH}$ (式中R¹は水素または炭素数1～20のアルキル基、アルケニル基を示し、R²は炭素数8～20のアルキル基、アルケニル基を示す) で表わされる第1級もしくは第2級脂肪酸アミンを反応させて一般式



〔式中R¹、R²は上記と同様の意義を有す。Mは水素(イオン)、アルカリ金属(イオン)、アルカリ土類金属(イオン)、アンモニウム(イオン)、脂肪酸または脂肪酸有機アミン(第4級有機アンモニウムイオンを含む)を示す。〕で示されるN-置換マレアミン酸の界面活性剤

①9 日本国特許庁 公開特許公報

①特開昭 48 90982

④3公開日 昭48.(1973)11.27

②特願昭 47-22328

②2出願日 昭47.(1972)3.6

審査請求 未請求 (全5頁)

片内整理番号

⑤2日本分類

6703 4A	130D13
6703 4A	130D2
6703 4A	130D4
6375 4B	19 F2
6617 4A	31 A0
6563 4A	31 D1
6540 47	48 B01

としての使用方法に関するものである。

本発明の化合物の中で公知のものとしては、例えば、*N*-オクタール、*N*-ノニル、*N*-デシル、*N*-ドデシル、*N*-トリデシル、*N*-テトラデシル、*N*-ペンタデシル、*N*-ヘキサデシル、*N*-ヘプタデシル、*N*-オクタデシル、*N*-*tert*-ドデシル、*N*-[γ -(ジエチルアミノ)エチル]-*N*-ドデシル、*N*-メチル-*N*-オクタデシル、*N*-ドデシル-*N*-(ドデシルアミノメチル)、などであるが、何れも、その化合物自身がすぐれた界面活性能を有することは知られておらず、またそれらの化合物のあるものが界面活性剤の中間原料として使われているにも拘らず、それらの化合物が界面活性能を有するかどうかの検討すら行なわれないうちに今日に至っている。

N-アルキルマレアミンの合成方法としては、無水マレイン酸と*N*-アルキルアミンを反応さすに当つて、氷酢酸、エーテルあるいは芳香族炭化水素を溶媒として使用する方法が知ら

ルエン、キシレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、アミルベンゼン、タール系混合溶剤、石油系混合溶剤、芳香族ナフサ、コールタールナフサなどの芳香族炭化水素含有溶媒が適当である。

本発明に使用される長鎖アルキルアミン類は長鎖脂肪族炭化水素基として炭素数8から20までの長鎖のアルキル、アルケニル基を少くとも1つ持つ第1級及び第2級アミン(他の1つの置換基は炭素数1~20のアルキル、アルケニル基でよい。)またはその誘導体などが使用される。これらのうち代表的なものを例示すると、オクタールアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ウンデシルアミン、ラウリルアミン、トリデシルアミン、ミリスチルアミン、ペンタデシルアミン、パルミチルアミン、ヘプタデシルアミン、ステアリルアミン、オレイルアミン、*N*-エチル-*N*-ラウリルアミン、*N*-エチル-*N*-パルミチルアミン、*N*-メチル-*N*-ラウリルアミン、*N*-メチル-*N*-パルミチルア

特開 746-30082 (2)

れている。本発明者等はこれらの溶媒について取扱い易く、しかも安価な工業化溶媒について検討した結果、芳香族炭化水素系溶媒中で室温までは加温して反応を実施した場合に、反応原料が溶解し、生成物のみが沈殿として析出してくるので、反応後直ちに反応液中の沈殿物をろ過するだけで非常に高純度の目的物を高収率に得ることができる。

本発明に於ける*N*-アルキルマレアミンの合成法を具体的に説明すると、無水マレイン酸と前述のアミン類とを芳香族炭化水素中で室温または加温して反応せしめ、反応後冷却して析出した沈殿をろ取する。この沈殿(生成物)を乾燥すれば純度の高い*N*-アルキルマレアミン酸を得るが、芳香族炭化水素臭が残るので通常は乾燥前に少量のアルコール類、ケトン類、エステル類、エーテル類、セロソルブ類(アルコールエーテル類)などで沈殿を洗浄したのち乾燥すると遊離酸が得られる。

使用する適当な溶媒としては、ベンゼン、ト

ミン、*N*-(α -あるいは1-)-プロピル-*N*-ラウリルアミン、*N*-(α -, 1-, sec-あるいはtert-)-ブチル-*N*-ラウリルアミンなどがあげられる。

反応温度は、あまり高温で反応させると生成物が着色することがあるので100℃以下で反応させるのが適当である。

反応生成物を適当な溶媒(例えば、水またはアルコール)中に溶解もしくは懸濁させて、これにアルカリ金属の水酸化物(例えば、 NaOH 、 KOH 、 LiOH など)、アルカリアルコールのアルコール溶液、アルカリ金属の水酸化物の水溶液、アンモニア水、脂肪族、脂環族のアミン類(単族または多水、アルコール溶液)(公知の有機アミン塩を作るのに用いられている如何なる第1~第3級アミン類及び第4級アンモニウム塩類でも使用可能であるが、その中代表的なものをあげると、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノ(またはジまたはトリ)- ω -ヒドロキシプロ

ビルアミン(各種異性体)、モノ(またはジまたはトリ)ーω-ヒドロキシブチルアミン(各種異性体)、モノ(またはジまたはトリ)エチルアミン、モノ(またはジまたはトリ)プロピルアミン(各種異性体)、モノ(またはジまたはトリ)ブチルアミン(各種異性体)、モノ(またはジまたはトリ)ヘキシルアミン(各種異性体)、モノ(またはジまたはトリ)シクロヘキシルアミン、モノ(またはジまたはトリ)オクタールアミン(各種異性体)、モノ(またはジまたはトリ)ラウリルアミン、モノ(またはジまたはトリ)アリルアミン、3-メチルトリメチルシクロヘキシルアミン、モノ(またはジ)メチルアミノエタノール、モノ(またはジ)メチルアミノシクロヘキシルアミン、モノ(またはジ)メチルアミノヘキサデカン、モノ(またはジ)エチルアミノエタノール、モノ(またはジ)エチルアミノプロパノール(各種異性体)、モノ(またはジ)エタノールアミノブタン(各種異性体)、モノ(またはジ)(エーテロールエ

ル)アミノメタン、モノ(またはジ)(エーテロールエチル)アミノエタン、モノ(エーテロールエチル)ジメチルアミン、モノ(エーテロールエチル)ジエチルアミン、N-モノ(またはジ)ブチルプロピルアミン(各種異性体)、モノ(またはジ)ブチルアミノエタノール、モノ(またはジ)ブチルアミノプロパノール(各種異性体)、モノ(またはジ)(β-シアノメチル)アミン、ノ-テロール-N, N-ジメチルアミノエタン、トリメチロールアミノメタン、トリメチル-β-ヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルセチルアンモニウムヒドロキシド、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシドなどを加えて中和すると塩の形として得ることができる。また遊離酸の形で保存して置き、化粧品、歯磨、洗浄剤などを製造するときに適当な中和剤を加えて目的を達することができる。

本発明者等は、脂肪酸系の界面活性剤について種々検討した結果、おどろくべきことに本願発明化合物であるN-置換マレアミン酸は界面活性剤として第1表に示すように市販の合成洗剤に比してより優れた界面活性能を有することがわかり、さらにその中のある種の化合物は第2表に示すように優れた抗菌作用を有していることを発見し、本発明に至った。即ち、本界面活性剤は起泡力、洗浄力、浸透力、分散力に優れ、更にパセラス・ズパセラス(大腸菌)、スタフィロコッカス・アウレウス(化膿性病原菌)に対し、優れた抗菌作用を示すので界面活性剤として各種の用途に使用できる。例えば、発泡剤、分散剤、繊維処理剤、合成洗剤、均洗剤更には化粧品、殺菌洗浄剤、練歯磨、歯薬、医薬品への添加物として利用できる。

特に抗菌性、洗浄力の優れていることから合成洗剤、殺菌洗浄剤、化粧品配合剤、練歯磨用添加剤として有効である。通常これらの目的とするところは汚物の洗浄、有害微生物の繁殖抑

第1表 N-置換マレアミン酸の界面活性能

界面活性能	起泡力	浸透力	洗浄力
$\begin{matrix} R' \\ \\ R' \end{matrix} \text{N-CO-CH=CH-COOH}$	30°C g/g (0.5%)	30°C g/g (0.5%)	30°C g/g (0.5%)
H ラウリル	1.2	1.2	1.2
H モノエタノール	1.2	1.2	1.2
H アノニウム	1.2	1.2	1.2
H ジメチルアミン	1.2	1.2	1.2
CH ₃ ラウリル	1.2	1.2	1.2
H ラウリル	1.2	1.2	1.2
H トリエタノール	1.2	1.2	1.2
CH ₃ パルミチル	1.2	1.2	1.2
H パルミチル	1.2	1.2	1.2
H ステアリン	1.2	1.2	1.2
H ラウリル	1.2	1.2	1.2
N-ラウリル-N-β-アラニン	1.2	1.2	1.2
トリス(ラウリル)アンモニウム	1.2	1.2	1.2

注()内の数字は試料の濃度を示す。

表1 N-ラウリルマレアミンの抗菌性試験結果

R^1	R^2	R^3	N-CO-CH=CH-COOM	MIC	抗菌性	抗菌性	抗菌性
H	ラウリン	Na	モノエタノール	5.2	5.2	5.2	5.2
H	ラウリン	Na	ジエタノール	2.6	2.6	2.6	2.6
H	ラウリン	Na	トリエタノール	2.6	2.6	2.6	2.6
CH ₃	ラウリン	Na	ペンタエタノール	2.6	2.6	2.6	2.6
H	パルミチン	Na	モノエタノール	5.2	5.2	5.2	5.2
CH ₃	パルミチン	Na	ジエタノール	5.2	5.2	5.2	5.2
H	ステアリン	K	モノエタノール	2.6	2.6	2.6	2.6
n-C ₁₈ H ₃₇	ラウリン	K	モノエタノール	10.4	10.4	10.4	10.4

備考 MIC: 菌の増殖を阻止する最小阻害濃度

試験方法: 電気泳動法

する。この沈殿をアセトン400mlで二度洗浄した後、真空乾燥して目的物のN-ラウリルマレアミン酸27.5gを得た。収率97%。

以下に本界面活性剤を使用して食器用洗剤を合成した例を示す。実際に食器を洗った場合、市販品に比較して何等劣っていない。

N-ラウリルマレアミン酸	28.0g
モノエタノールアミン	6.1g
香料	0.5g
無水硫酸ソーダー	3.0g
水	39.0g

実施例2

無水マレイン酸4.0gとN-メチルラウリンアミン10.9gをトルエン500mlに加え、80℃で1時間反応させる。10℃で2時間静置後、析出した沈殿を採取する。この沈殿をアセトン200mlで二度洗浄した後、真空乾燥してN-メチル-N-ラウリルマレアミン酸14.3gを得た。(収率76%)

本界面活性剤を使用して電気洗濯用合成洗剤

制、細菌の除去、殺菌並びに衛生保持を目的としている。しかし、この他に要望される性質としては、低毒性、低刺激性、他の配合物との親和性、並びに、配合効果無低下あるいは廃水処理時に於ける易分解性などがあげられる。

本発明化合物はこれらの要望を充分満足させるものである。本界面活性剤は単独で使用することも可能であるが、他の界面活性剤あるいは無機物ビルダーあるいは有機物のビルダーを添加して使用することもできる。また本発明化合物は活性汚泥中あるいは土壌中の微生物群によつて分解されるので公害問題の発生を少くし得る。

以下に本発明の態様を示すが、本発明はこれらによつて限定されるものではない。

実施例1

無水マレイン酸4.0gとラウリルアミン20.35gをベンゼン500mlに加え、還流下に1時間反応させる。

10℃で2時間冷却後、析出した沈殿を採取

を製造した例を以下に示す。本剤と市販の合成洗剤とを用いて洗濯試験を実施した結果、本文中にも示した如く、すぐれた洗浄効果を示した。

N-メチル-N-ラウリルマレアミン酸	3.0g
NaOH	0.4g
Na ₂ SO ₄	3.0g
水	93.6g

実施例2

無水マレイン酸4.0gとパルミチルアミン13.3gをキシレン混合物500mlに加え、90℃で1時間反応させる。15℃で2時間静置した後、析出した沈殿を採取する。この沈殿をアセトン400mlで二度洗浄した後、真空乾燥して、目的のN-パルミチルマレアミン酸1.9gを得た。この界面活性剤を使用してパニシングクリームを作成した例を以下に示す。すぐれた乳化分散状態を示した。

N-パルミチルマレアミン酸	3.20g
トリエタノールアミン	1.50g
グリセリン	1.00g

香 料	1.0g
ステアリン酸	2.0g
水	37.0g

実施例 4

無水マレイン酸 4.0g と N-メチル-N-
 パルミチルアミン 14.0g をエチルベンゼン
 400cc に加え、70℃ で 3 時間反応させる。
 10℃ で 2 時間静置した後、析出した沈殿をろ
 取する。この沈殿をアセトン 400cc で二度洗
 浄した後、真空乾燥して N-メチル-N-パ
 ルミチルマレアミン酸 15.9g を得た。

本界面活性剤を使用して液状シャンプーを作
 成した例を以下に示す。無刺激性ですぐれた頭髮
 洗浄効果を示した。

N-メチル-N-パルミチルマレアミン酸	2.0g
モノエタノールアミン	1.5g
無水硫酸ソーダー	5.0g
ラノリンポリオキシエタレングリコール	0.1g
香 料	0.5g
水	53.9g

5 添付書類の目録

- (1) 明 細 書 1 通
- (2) 願 書 本 1 通

6 前記以外の発明者

住 所 東京都町田市山崎町 3130
 氏 名 西 正 行

特開 昭48-00982 (5)

実施例 5

無水マレイン酸 4.0g と ステアリルアミン
 14.2g をイソプロピルベンゼン 400cc に
 加え、80℃ で 2 時間反応させる。5℃ で 2 時
 間静置後、実施例 4 と同様の操作により N-ス
 テアリルマレアミン酸 16.0g を得た。

本界面活性剤を使用して練歯磨を作成した例
 を以下に示す。無刺激性で泡立ちよく歯を洗浄
 することができた。

リン酸水素カルシウム二水和物	5.0g
炭酸カルシウム	1.0g
N-ステアリルマレアミン酸ナトリウム塩	2.0g
ピロリン酸二水素ナトリウム	5.0g
グリセリン	2.0g
粘結剤	1.0g
香 料	1.2g
水	10.8g

特許出願人 協和産業工業株式会社
 代表者 桑 田 猛

